



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 57 353 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/00**  
A 61 K 7/42

⑳ Aktenzeichen: 100 57 353.3  
㉔ Anmeldetag: 18. 11. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 7. 6. 2001

DE 100 57 353 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:  
199 58 602. 0 06. 12. 1999  
⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Tiefensee, Kristin, Dr., 67368 Westheim, DE;  
Westenfelder, Horst, 67435 Neustadt, DE; Gotsche,  
Michael, Dr., 67167 Erpolzheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Kosmetische und dermatologische Formulierungen  
⑤⑦ Die Erfindung betrifft kosmetische oder dermatologische Formulierungen, enthaltend  
a) eine W/O-Emulsion mit einem polymeren Verdicker in der Wasserphase,  
b) mindestens einen UV-Filter und  
c) ggf. einen weiteren Wirkstoff.

DE 100 57 353 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Formulierungen

Die Bedeutung von kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zum Schutz der Haut oder der Haare nimmt  
5 immer weiter zu. Dabei kommt UV-Filtern (Lichtschutzmitteln) und anderen, die Eigenschaften der Haut oder der Haare positiv beeinflussenden Wirkstoffen naturgemäß eine besondere Bedeutung zu.

Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Ab-  
10 bau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen verhindert werden.

Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280–320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine  
15 größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

Dermatologische Untersuchungen haben gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d. h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen  
20 der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden.

Das Lichtabsorptionsverhalten von Lichtfiltern ist allgemein bekannt und gut dokumentiert. Für die Dosierung der Substanzen in Formulierungen können die Extinktionswerte allenfalls eine Orientierungshilfe bieten, denn durch die Wechselwirkungen mit Inhaltsstoffen der Haut oder der Hautoberfläche selbst können Unwägbarkeiten auftreten. Ferner ist es in der Regel schwierig abzuschätzen, wie gleichmäßig und mit welcher Schichtdicke die Filtersubstanz auf der  
25 Hornschicht der Haut verteilt ist.

Der Lichtschutzfilter (LSF, engl. SPF) gibt an, um wieviel länger die mit Lichtschutzmittel behandelte Haut bestrahlt werden kann, bis die gleiche Erythemreaktion auftritt wie bei der ungeschützten Haut. Beim Verbraucher geht – nicht zuletzt wegen der Diskussion über das sog. Ozonloch – der Trend zu höheren Lichtschutzfaktoren.

Lichtschutzfilter sind kostspielig und z. T. schwierig in höheren Konzentrationen zu formulieren. Es ist deshalb von  
30 Interesse, die gewünschte Wirkung mit möglichst geringen Mengen an Lichtschutzmitteln zu erzielen.

Kombinationen verschiedener UV-A und UV-B-Filter werden in der FR 2 440 933 beschrieben.

Die EP 887 068 und EP 887 069 beschreiben die Erhöhung des Lichtschutzfaktors durch Verwendung von Bienenwachs in kosmetischen Formulierungen. Durch zusätzliches Einbringen eines Wachses wird jedoch das Hautgefühl beeinflusst.

35 Weitverbreitete kosmetische und dermatologische Zubereitungen sind Emulsionen. In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase vor (Wasser-in-Öl; Öl-in-Wasser). In einer multiplen Emulsion sind in solchen Tröpfchen feiner disperse Tröpfchen der ersten Phase emulgiert.

Auch wäßrige Zubereitungen wie z. B. Gele sind üblich.

40 Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan-Gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, kosmetische und dermatologische Formulierungen bereitzustellen, die gegenüber dem Stand der Technik eine verbesserte Verteilung der UV-Filter und anderer Wirkstoffe auf der Haut oder auf  
45 den Haaren sowie einen erhöhten SPF aufweisen, ohne das Hautgefühl zu verändern.

Bei kosmetischen oder dermatologischen Formulierungen, die mindestens einen UV-Filter und ggf. weitere Wirkstoffe enthalten, also auch bezüglich der auf die Haut oder die Haare wirkenden Bestandteile Mehrkomponentensysteme sind, ist es von besonderer Wichtigkeit, daß sich alle diese Wirkkomponenten gleichmäßig auf der Haut bzw. auf den Haaren verteilen.

50 Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Lichtschutzfaktor und die Verteilung auf der Haut durch die Verwendung einer W/O-Emulsion mit einem polymeren Verdicker in der Wasserphase merklich erhöht wird.

Als Polymere werden bevorzugt ionische Polymere eingesetzt.

Die Polymerisate darin bestehen aus

- 55 a) 35 bis 100 Gew.-% ionischen Monomeren
- b) 0 bis 65 Gew.-% nicht-ionischen Monomeren
- c) 0,3 bis 1 Mol-% bezogen auf a) und b) mindestens eines bifunktionellen Monomeren,

Die Ölphase der verdickenden W/O-Emulsion besteht bevorzugt aus einem oder mehreren Fettsäureestern.

60 Besonders bevorzugt werden W/O-Emulsionen verwendet, deren Ölphase aus Fettsäureestern mit einer Alkoholkomponente aus Glycerin und/oder Polyglycerol besteht; insbesondere Fettsäureestern aus einer Polyglycerinmischung, enthaltend Di- und Triglycerin, mit Capryl- und/oder Caprinsäure.

Als Monomere werden bevorzugt ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonsäuren eingesetzt, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure-(anhydrid), Fumarsäure(anhydrid), Itaconsäure oder deren Mischungen. Sie können homopolymerisiert werden oder mit nichtionischen Monomeren copolymerisiert werden. Als solche können ungesättigte Verbindungen Verwendung finden, die sich neben den ionischen Monomeren in Wasser lösen lassen; diese sind z. B. Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylcaprolactam, Hydroxyalkylester von Carbonsäuren wie z. B. Hydroxyethylacrylsäure. Der Anteil an ionischen Monomeren in der Gesamt-Monomermischung beträgt 35 bis 100%, vorzugs-

weise 50 bis 100%. Besonders bevorzugt ist ein Acrylsäureanteil von > 90%.

Die ionischen Monomere können zu 5 bis 80%, vorzugsweise zu 10 bis 50%, neutralisiert sein. Zur Neutralisation können prinzipiell alle Basen verwendet werden, die mit kosmetischen Belangen in Einklang zu bringen sind. Vorzugsweise werden z. B. Triethanolamin, NaOH, Tetrahydroxypropylethylendiamin verwendet. Auch Basengemische sind denkbar.

Die Konzentration der Monomeren in der wäßrigen Lösung vor der Polymerisation beträgt 10 bis 60%.

Die Vernetzung des Polymerisates erfolgt durch Copolymerisation der Monomeren mit mindestens zweifach ungesättigten wasser- oder öllöslichen Verbindungen. Als solche können fungieren: Methylenbisacrylamid, Divinylpyrrolidon, Allyl(meth)arylat, Triallylamin, Ethylenglykol-Diarylate (bis 50 EO), (Meth)acrylsäureester von zwei bzw. mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropantriacyrat oder Pentaerythritetraacrylat; die Alkoholfunktionen können hierbei bis zu 50 EO-Gruppen tragen und jeweils unterschiedliche Ethoxylierungsgrade aufweisen. Diese Vernetzer sind zu 0,3 bis 1 Mol-% einzeln oder als Gemisch enthalten. Wasserlösliche Vernetzer werden bevorzugt.

Die Ölphase besteht aus einem oder mehreren Fettsäureestern. Diese erfindungsgemäßen Komponenten wirken sich positiv auf die kosmetische Formulierung (Aussehen, Hautgefühl) aus. Solche Komponenten sind z. B. Fettsäureisopropylester wie Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat oder Polyglyceride von Fettsäuren, insbesondere Fettsäuregemischen, die mindestens 50% Capryl- und/oder Caprinsäure enthalten. Bevorzugt sind Polyglycerinfettsäureester auf Basis einer Polyglycerinmischung, die im wesentlichen Mono-, Di-, Tri- und Tetraglycerin, vor allem Di- und Triglycerin, enthält. Der Anteil der Ölphase an der Gesamtemulsion beträgt 15 bis 70%, vorzugsweise 20 bis 35%.

Um die Wasserphase in der organischen Phase zu dispergieren, werden dafür bekannte W/O-Emulgatoren eingesetzt. Der HLB-Wert der verwendeten Emulgatoren liegt zwischen 4 und 8 [HLB-Wert = Hydrophilic/lipophilic balance, vgl. W. C. Giffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 311 (1950)]. Solche Emulgatoren sind z. B. Sorbitanmonooleat, Sorbitanmonostearat, Glycerylmonostearat, Blockcopolymere aus Hydroxyfettsäuren-Polyestern und Polyoxyethylen. Sie können alleine oder in Kombination in Gesamtkonzentrationen von 2 bis 10%, vorzugsweise von 2 bis 5% bzgl. der Gesamtemulsion eingesetzt werden.

Es können der Emulsion zusätzlich Emulgatoren mit einem HLB-Wert von über 8 zugesetzt werden in Konzentrationen von 0,25 bis 7% bzgl. der Gesamtemulsion. Solche Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Nonylphenole bzw. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole; der Ethoxylierungsgrad beträgt 5 bis 20 Mol-%.

Für das Emulgieren der wäßrigen Phase in die Ölphase benötigt man keine speziellen Aggregate, sondern man kann die wäßrige Monomerphase in einem Standardpolymerisationsgefäß durch Rühren mit z. B. einem Ankerrührer emulgieren. Die Drehzahl liegt in Abhängigkeit von der Kesselgeometrie zwischen 30 und 400 UpM.

Als Initiatoren können wasser- und/oder öllösliche Radikalbildner eingesetzt werden wie z. B. Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfate, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide ggf. mit Redox-Partnern oder Azoinitiatoren. Es können auch Initiatoren unterschiedlicher Zerfallstemperatur gemeinsam oder nacheinander eingesetzt werden. Bezogen auf die Monomermischung verwendet man 0,05 bis 0,5% Initiator, vorzugsweise 0,05 bis 0,3%.

Die Temperatur, bei der die Polymerisation erfolgt, liegt zwischen 20 und 150°C; sie kann konstant gehalten werden oder diskontinuierlich verändert werden (z. B. um durch Temperaturerhöhung den Umsatz zu steigern). Man erhält nach der Polymerisation Wasser in Öl-Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 40%, vorzugsweise von 15 bis 35%. Zur Erhöhung des Feststoffgehaltes können die Emulsionen durch Destillation teilweise oder vollständig entwässert werden.

Erfindungsgemäß werden diese W/O-Emulsionen als Verdicker eingesetzt in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wäßriger Basis möglich.

Sofern die erfindungsgemäßen Formulierungen als Emulsionen vorliegen, kommen O/W-Mikro- und Makroemulsionen in Betracht oder multiple Emulsionen des Typs O/W/O.

In der Kosmetik übliche Ölkomponenten sind beispielsweise:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Triglyceride von Alkancarbonsäuren wie der Capryl/Caprinsäure, Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen
- Ester von Fettsäuren mit niedrigkettigen Alkoholen wie Isopropylmyristat, Glycerylstearat, Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren wie z. B. 2-Hexyldecylstearat, Oleylsteat; synthetische oder halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester wie Jojobaöl.
- Alkylbenzoate
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan sowie Mischungen daraus.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält ggf.

Alkohole, Diöle oder Polyole sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykolmonoethylether.

Unter Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte zu verstehen, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe. Pflanzenextrakte umfassen hierbei u. a. Extrakte von Tee, Sojabohnen, Walnüssen, Ginseng, Sesam, Grapefruit; Bisabolol kann sowohl pflanzlichen als auch synthetischen Ursprungs sein. Vitamine umfassen Vitamin A, B, C und E und Kombinationen daraus. Vitamin C umfasst sowohl Ascorbinsäure als auch ihre Ester und Salze wie Ascorbylpalmitat oder Natrium- oder Magnesiumascorbylphosphat. Vitamin A schließt Retinol, Retinsäure und Retinyl C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäureester ein. Vitamin E kann zur Verfügung stehen als Tocotrienol,  $\alpha\pm$ ,  $\beta\pm$ ,  $\gamma\pm$ , oder  $\delta\pm$ Tocopherol oder die C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäureester daraus.

Ebenfalls als Wirkstoffe werden  $\alpha\pm$  oder  $\beta\pm$  Hydroxyfettsäuren verstanden. Hier seien besonders genannt die Salicylsäure und ihre C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-ester sowie ihre Salze. Typische  $\alpha\pm$  Hydroxyfettsäuren sind Glykolsäure, Milchsäure oder Mandelsäure sowie ihre Salze bzw. Mischungen aus Säure und Salz.

# DE 100 57 353 A 1

Auch Ceramide können in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein wie Ceramid 1, 3 und 6.  
Als UV-Filter kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielhaft sind zu nennen:

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
1	4-Aminobenzoessäure	150-13-0
2	3-(4'-Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoesäurepolyethoxy-ethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoesäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure-(Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6
13	3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze	58030-58-6
14	3-Benzylidenbornan-2-on	16087-24-8
15	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63260-25-9
16	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
17	2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
18	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
19	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
20	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
21	Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
22	Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoessäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
23	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
24	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon)	1641-17-4
25	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
26	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
27	3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
28	4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
29	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5
30	2,2'-Methylen-bis-[6(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)phenol]	103597-45-1
31	2,2'-(1,4-Phenyl)-bis-1H-benzimidazol-4,6-di-sulfonsäure, Na-Salz	180898-37-7
32	2,4-bis-[4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin	187393-00-6
33	3-(4-Methylbenzyliden)-campher	36861-47-9

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
34	4-Bis(polyethoxy)paraaminobenzoesäurepoly-ethoxyethylester	113010-52-9
35	2,4-Dihydroxybenzophenon	131-56-6
36	2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5,5'-dinatriumsulfonat	3121-60-6

Auch polymere oder polymergebundene Filtersubstanzen können erfindungsgemäß verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können vorteilhafterweise außerdem anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans ( $\text{TiO}_2$ ), Zinks ( $\text{ZnO}$ ), Eisens (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Zirkoniums ( $\text{ZrO}_2$ ), Siliciums ( $\text{SiO}_2$ ), Mangans (z. B.  $\text{MnO}$ ), Aluminiums ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cers (z. B.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$ .

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenngleich nicht zwingend, wenn die anorganischen Pigmente in hydrophober Form vorliegen, d. h. daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannter Weise, wie in DE-A-33 14 742 beschrieben, mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen sind.

In der Praxis werden vorteilhaft Kombinationen von UV-A-Filtern mit UV-B-Filtern eingesetzt.

Die UV-A-Filter können organische Verbindungen sein, wie z. B. 4-tert. Butyl-4-methoxy-dibenzoylmethan, oder anorganische Filter, wie z. B.  $\text{ZnO}$  oder beschichtetes  $\text{ZnO}$ .

Als UV-B-Filter in solchen Kombinationen mit UV-A-Filtern oder auch als Kombination nur von UV-B-Filtern werden bevorzugt Zimtsäurederivate zusammen mit Benzophenonderivaten, insbesondere 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester eingesetzt.

Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze für die erfindungsgemäßen Zubereitungen in Betracht kommen können, sind z. B. Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte und pH-Regulatoren.

Als Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- daneben aber auch O/W-Emulgatoren wie Polyglycerinester, Sobitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht.

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind z. B. Paraffinwachse oder Mikrowachse ggf. in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Mg, Al und/ oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaternisiertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Soweit die in den kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen eingesetzten Wirkstoffe nicht bereits eine Antioxidanz-Wirkung auch für die Zubereitungen selbst haben, können den erfindungsgemäßen Zubereitungen noch Antioxidantien zugesetzt werden.

So können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhafterweise werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thiorodoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl-, und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximine, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B.  $\mu\text{mol}$  bis  $\mu\text{mol/kg}$ ), ferner (Metall)-Chelatoren (z.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Biliburin, Biliverdin, EDTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und deren Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherol und Derivate (z. B. Vitamin-E-Acetat, Tocotrienol), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-Palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoecharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajarsäure, Trihydroxybutyphenon, Harnsäure und de-

ren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid).

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,0001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentration aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A und/oder dessen Derivate bzw. Carotinoide das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentration aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Zum Schutze menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Verdicker eingesetzt werden in Gelen, Lotionen oder Emulsionen. Die jeweiligen Formulierungen können dabei zum Pflegen, Färben oder Frisieren der Haare verwendet werden.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1–80, vorzugsweise 6–40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil 20–80, vorzugsweise 30–70 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen kann in Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß-Kalt- bzw. PTT-Emulgierung erfolgen. Dabei kann der Verdicker entweder vor der Emulgierung in der Ölphase oder Wasserphase dispergiert werden oder aber nach Fertigstellung der Emulsionen zugegeben werden. Die Zugabe kann dabei bei einer Temperatur von 10–90°C erfolgen.

Typische Einsatzkonzentrationen der polymeren Verdicker sind 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,8%.

#### Beispiele

#### Verdicker

bestehend aus

1. Emulsion: Wasser : Capryl/Caprinsäure Triglycerid = 1 : 1,5

2.

Polymer / Verdicker	A	B	C
20 % Acrylsäure, neutralisiert zu *)	20 %	50%	70%
Mit	Triethanolamin	NaOH	NaOH

#### Formulierungen

#### 1. Sonnenschutzemulsion

5,0% Mineral oil  
 6,0% 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester (Uvinul MC 80)  
 2,5% 3-(4-Methylbenzyliden)-Campher (Uvinul MBC 95)  
 2,0% Butylmethoxydibenzoylmethane  
 1,0% 2,4,6-Triänilin(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin (Uvinul T 150)  
 5,0% PEG-3 Myristyl Ether  
 0,1% OxyneX 2004®  
 2,0% Cetylalkohol  
 0,5% Dimethicone  
 5,0% Propylenglykol  
 2,0% Potassium Cetyl Phosphat  
 0,1% EDTA  
 ad 100 Aqua  
 0,3% Polymer  
 (q. s. NaOH)  
 0,1% Methylidibromoglutaronitril  
 0,5% Phenoxyethanol  
 q. s. Parfum

#### 2. Sonnenschutzgel

10% 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester (Uvinul MC 80)  
 2% 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Uvinul M 40)  
 1% Vitamin E Acetat  
 0,5% Cremophor RH 40 (PEG-40 hydrogenated castor oil)  
 q. s. Konservierungsmittel

0,5% Polymer  
(q. s. NaOH)  
6% Propylenglykol  
ad 100 Aqua

5

## 3. Sonnenschutz, EO-frei

8% 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester (Uvinul MC 80)  
5% 2-Cyano-3,3'-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester (Uvinul N 539T)  
10 0,8% 2,4,6-Triänilin(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin (Uvinul T 150)  
0,8% Butylmethoxybenzoylmethan  
2,0% Vitamin E Acetat  
0,7% Sorbitan Laurat  
0,3% Acrylat C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> alkyl acrylat crosspolymer  
15 0,3% Polymer  
(q. s. NaOH)  
5,0 Glycerin  
q. s. übliches Konservierungsmittel  
ad 100 Aqua

20

## 4. Sonnenschutzcreme I, Typ O/W

1,5% Cremophor A 6 (Ceteareth-6, Stearylalcohol)  
1,0% Cetearyl Alcohol  
25 7,5% 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester (Uvinul MC 80)  
3% 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Uvinul M 40)  
5% Octylsalicylat  
2% 2-Cyano-3,3'-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester (Uvinul N 539T)  
0,5% Glycerylstearat  
30 2% Stearinsäure  
3% Lutrol E 400 (PEG-8)  
q. s. Konservierungsmittel  
ad 100 Aqua  
3% Luvitol EHO (Cetearyl Octanoat)  
35 0,2% Polymer  
q. s. Neutrol TE (Tetrahydroxypropylethylenediamin)  
q. s. Parfum

## 5. Sonnenschutzcreme II, Typ O/W

40 2% Cremophor A 6 (Ceteareth-6, Stearylalcohol)  
2% Cremophor A 25 (Ceteareth-25)  
10% PPG-3Myristyl Ether  
5,0% Petrolatum  
45 3,0% Glyceryl Stearate  
2,0% Cetearyl alcohol  
1,0% Dimethicone  
5,0% Isopropylmyristat  
3,0% 2,4,6-Triänilin(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin (Uvinul T 150)  
50 1,0% Vitamin E-Acetat  
5,0% Titandioxid  
5,0% 1,2-Propylenglykol  
2,0% D-Panthenol 50 P (Panthenol, Propylen Glykol)  
0,15% Polymer  
55 (q. s. Trichanolamin)  
q. s. Konservierungsmittel  
ad 100 Aqua  
q. s. Parfum

60

## 6. Sonnenschutzlotion

2,0% Cremophor A6 (Ceteareth-6, Stearyl Alcohol)  
2,0% Cremophor A 25 (Ceteareth-25)  
3,0% Glyceryl Stearat SE  
65 0,2% Dimethicone  
2,0% 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Uvinul M 40)  
3,0% 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester (Uvinul MC 80)  
0,5% Potassium Cetyl Phosphat



# DE 100 57 353 A 1

12,0% Caprylic/Capric Triglycerid	
1,3% Polymer+	
3,0% Propylenglykol	
2,0% D-Panthenol 50 P (Panthenol, Propylen Glycol)	
2,0% 4-Bis(polyethoxy)paraaminobenzoesäurepolyethoxyethylester (Uvinul P 25)	5
ad 100 Wasser	
q. s. Konservierungsmittel	
1,0% Vitamin E-Acetat	
0,2% D,L- $\alpha$ -Tocopherol	
q. s. Parfumöl	10

## Charakterisierung

Siehe Tabelle	15
	20
	25
	30
	35
	40
	45
	50
	55
	60
	65

Tabelle 1

	1				2				3			
	Carb.	A	B	C	Carb.	A	B	C	Carb.	A	B	C
pH	6,8	6,8	6,7	7,0	6,5	6,3	6,3	6,5	6,5	6,4	6,6	6,5
Visko	4500	5000	4800	5000	33000	38000	42000	40000	19100	18500	19000	19500
SPF	20	25	25	25	8	12	12	10	15	20	22	20

	4				5				6			
	Carb.	A	B	C	Carb.	A	B	C	Carb.	A	B	C
pH	6.3	6.2	6.4	6.4	6.1	6.3	6.3	6.4	6.9	6.9	7.0	7.0
Visko [mPas]	17000	16800	19000	16800	15000	16500	15000	17000	2000	2100	2300	2100
SPF	15	18	18	19	8	12	13	12	8	10	10	10

Visko = Viskosität, gemessen mit Brookfield RVT; Angabe in [mPas]

Carb. = Carbomer

1. Kosmetische oder dermatologische Formulierungen, enthaltend
  - a) eine W/O-Emulsion mit einem polymeren Verdicker in der Wasserphase,
  - b) mindestens einen UV-Filter und
  - c) ggf. einen weiteren Wirkstoff.
2. Kosmetische oder dermatologische Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die W/O-Emulsion als Öl-Phase einen oder mehrere Fettsäureester enthält.
3. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Verdicker in der W/O-Emulsion ein ionisches Polymer ist.
4. Formulierung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholkomponente des Fettsäureesters Glycerin und/oder Polyglycerol ist.
5. Formulierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das ionische Polymer aus
  - a) 35 bis 100 Gew.-% ionischen Monomeren,
  - b) 0 bis 65 Gew.-% nicht-ionischen Monomeren und
  - c) 0,3 bis 1 Mol-%, bezogen auf a) und b) mindestens eines bifunktionellen Monomeren besteht.
6. Formulierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das ionische Polymer zu 5 bis 80% neutralisiert ist.
7. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Filter aus einer Kombination von einem UV-A-Filter und einem UV-B-Filter besteht.
8. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die W/O-Emulsion in einer solchen Menge enthalten, daß der Polymere Verdicker in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% enthalten ist.
9. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff ein Pflanzenextrakt, ein Eiweißhydrolysat, Vitamine und ihre Derivate und/oder Hydroxyfettsäuren sind.
10. Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten ist.

- Leerseite -